EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan



PUBLICATION NUMBER **PUBLICATION DATE**

08295830

12-11-96

APPLICATION DATE

27-04-95

APPLICATION NUMBER

07103775

APPLICANT: SEKISUI CHEM CO LTD;

INVENTOR:

NISHIMURA YOSHIO;

INT.CL.

C09D 5/24 C09D133/06 C09D163/00

C09D163/00 C09D163/00 C09D165/00

C09D179/00

TITLE

ELECTROCONDUCTIVE COATING

COMPOSITION AND ARTICLE USING

THE SAME

*PF₆-CH (CH₃) 2

H

I

П

ABSTRACT :

PURPOSE: To obtain an electroconductive coating composition comprising an epoxy group-containing polymerizable compound, a compound capable of decomposing by active beam and producing an acid component, an electroconductive polyaniline and an alkyl (meth)acrylate-based resin and useful for formation of coating film excellent in conductivity and transparency.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) 100 pts.wt. polymerizable compound having at least two or more epoxy groups in the molecule, preferably an alicyclic epoxy compound of formula I, II, etc., (B) 0.01-10 pts.wt. compound capable of being decomposed by active rays and producing an acid component, preferably an iodonium salt compound, a sulfonium compound or an iron-arene compound (e.g. a compound of formula III), (C) 0.1-30 pts.wt. electroconductive polyaniline and (D) 10-100 pts.wt. alkyl (meth)acrylate-based resin. The composition is applied to a substrate such as a film, a plate or a molding and irradiated with active rays such as ultraviolet rays to form coating film excellent in conductivity and transparency.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-295830

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
C 0 9 D 5/24	PQW		C 0 9 I	D 5/	24		PQW	
133/06	PGE			133/	06		PGE	
163/00	PKB			163/	163/00		PKB	
·	PKE					PKE		
	PKG						PKG	
		審査請求	未請求:	請求項0	の数 2	OL	(全 7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願平7-103775		(71)出	願人(000002	174		
(==) [[] []	10007			;	積水化	学工業	株式会社	
(22)出願日	平成7年(1995)4月27日			:	大阪府	大阪市	北区西天満2	丁目4番4号
,			(72)発	明者	大塚	敏治		
					大阪府	三島郡	島本町百山2	-1 積水化学
					工業株	式会社	内	
			(72)発	明者	西村	善雄		
					大阪府	三島郡	島本町百山2	-1 積水化学
					工業株	式会社	内	

(54) 【発明の名称】 導電性塗料組成物及びそれを用いた物品

(57)【要約】

【目的】容易に塗布することができ、酸素による重合阻 客を受けることなく、紫外線等の活性光線により容易に 硬化して導電性及び透明性に優れた塗膜を形成しうる導 電性塗料組成物及びそれを用いた物品を提供する。

【構成】分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する重合性化合物(a)、活性光線により分解して酸成分を生成する化合物(b)、導電性ポリアニリン(c)及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル系樹脂(d)からなる。

るという問題点があった。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)分子内に少なくとも2個以上のエポ キシ基を有する重合性化合物100重量部、(b)活性 光線により分解して酸成分を生成する化合物 0.01~ 10 重量部、(c) 導電性ポリアニリン0.1~30 重 **畳部及び(d)(メタ)アクリル酸アルキルエステル系** 樹脂10~100重量部からなることを特徴とする導電 性塗料組成物。

1

【請求項2】基材上に請求項1の導電性塗料組成物が塗 導電性塗料組成物を用いた物品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、導電性塗料組成物及び それを用いた物品に関する。

[0002]

【従来の技術】従来より、半導体ウェハー保存容器、電 子・電気部材、半導体の製造工場の床材・壁材などは、 その用途により静電気の帯電が極度に嫌われ、帯電防止 を材料とする成形体に帯電防止性能を付与するために、 例えば、カーボン粉末や金属粉末入り塗料でコーティン グしたり、あるいは、カーボン粉末、カーボン繊維や金 属繊維等を成形時に合成樹脂に練り混んで成形する方法 が行われている。しかしながら、これらの方法では、塗 料や成形体自体の着色により透明なものが得られないの で、窓部等に使用した場合には内容物を透視することが できないという問題点があった。

【0003】このため、特開昭57-85866号公報 には、酸化錫を主成分とする導電性微粉末を、樹脂パイ 30 ンダー中に含有する透明な塗料が開示されている。この 塗料は、透明でかつ帯電防止性能を有する塗膜を形成し うるが、パインダーが熱可塑性樹脂であるため、一般に 耐擦傷性や耐溶剤性に優れた塗膜が得られ難いという問 題点があった。

【0004】また、特開昭60-60166号公報に

は、酸化錫を主成分とする導電性微粉末を、光硬化性樹 脂パインダー中に含有した透明な塗料が開示されてい る。この塗料を用いることにより、耐擦傷性及び耐溶剤 性は改良されるが、ラジカル重合性のパインダーを用い ているため、硬化時に酸素による重合阻害の影響を受け

【0005】また、上記塗料には、多量の酸化錫粉体が 含まれているため、単に塗布硬化させただけでは塗膜表 面に存在する微細な凹凸によって光の散乱を生じ、良好 布され、光照射により硬化されていることを特徴とする 10 な透明性を付与するためには硬化後に強膜表面を研磨す る必要があり、工程が複雑になるという問題があった。 さらに、この塗料は、導電性材料として酸化錫を用いて いるため、半導体製造工場等で使用する場合は、金属イ オンによって製造環境が汚染される場合があった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点 に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来の技術 によって容易に塗布することができ、酸素による重合阻 害を受けることなく、紫外線等の活性光線により容易に 性能を有するものが使用されている。一般に、合成樹脂 20 硬化して導電性及び透明性に優れた塗膜を形成しうる導 **電性塗料組成物及びそれを用いた物品を提供することに** ある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の導電性塗料組成 物は、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有す る重合性化合物(a)、活性光線により分解して酸成分 を生成する化合物(b)、導電性ポリアニリン(c)及 び (メタ) アクリル酸アルキルエステル系樹脂 (d) か らなる。

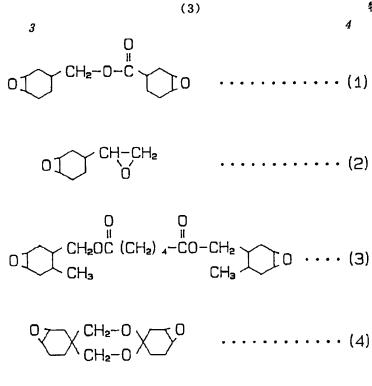
【0008】上記重合性化合物(a)は、分子内に2個 以上のエポキシ基を有するものであって、常温で反応性 の高いものが好ましく、例えば、下記化学式(A)~ (E) で表されるように、脂環式エポキシ基を有する脂

環式エポキシ化合物が好適に使用される。

[0009]

【化1】

特開平8-295830



【0010】上記脂環式エポキシ化合物の他、常温での 反応性が脂環式エポキシ化合物より低い、ピスフェノー ルA又はそのEO(エチレンオキサイド)変性等の誘導 体:ピスフェノールF又はEO変性等の誘導体;ノポラ ック樹脂等の多価フェノール;エチレングリコール、プ ロピレングリコール、グルセリン、ネオペンチルグリコ 等の多価アルコールと、エピクロルヒドリンとの反応生 成物であるポリグリシジルエーテル等の化合物でも、必 要に応じて、光照射と加熱とを併用して硬化させること により、使用することができる。

【0011】上記化合物(b)は、活性光線により分解* Ar-I'-AraMXn

[化3]

式中、Ar1、Ar2 は、置換されたもしくは置換され ないフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基又はピ レニル基等の芳香環基を示し、MXn d、C1 O4 - 、BF4 - 、PF6 - 、AsF6 - 又はSbF6

*して酸成分を生成するものであって、光カチオン重合の 開始剤として知られている種々の化合物が挙げられる が、本発明では、常温で分解することなく安定で、活性 光線の照射で速やかに酸を発生し、発生した酸が効率よ くエポキシ基の重合を開始させるものが好ましい。この ような化合物としては、一般式(I)で表されるヨード ール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール 30 ニウム塩化合物、一般式 (II) で表されるスルホニウム 化合物、一般式(III) で表される鉄・アレーン化合物等 が挙げられる。

[0012] 【化2】

- 等から選ばれるアニオンを示す。 [0013] 【化4】

. (8)

5

式中、 Ar_1 、 Ar_2 は、置換されたもしくは置換されないペンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環又はピレン環等の芳香環を示し、 MXn^- は、 $C1O_4^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 又は SbF_6^- 等から選ばれるアニオンを示す。

【0014】本発明の導電性塗料組成物において、上記化合物(b)の添加量は、少なくなると光重合速度が低下して得られる塗膜の硬化が不十分となり、一定量以上多くなっても光重合速度が飽和状態となってそれ以上速くならないので、上記重合性化合物(a)100重量部 10に対して、0.01~10重量部に限定される。

【0015】上記導電性ポリアニリン(c)としては、 導電性を有する従来公知のアニリン系重合体を好適に使 用することができる。上記アニリン系重合体の調製方法 としては、アニリン誘導体モノマーと酸を、水又はジメ チルホルムアミド等に溶解させて攪拌しながら、酸化剤 溶液を滴下し酸化重合させる方法が挙げられる。

【0016】上記アニリン誘導体モノマーとしては、アニリン、Nーメチルアニリン、Nーエチルアニリン、ジフェニルアニリン、ロートルイジン、mートルイジン、2ーエチルアニリン、3ーエチルアニリン、2,4ージメチルアニリン、2,5ージメチルアニリン、2,6ージメチルアニリン、2,6ージメチルアニリン、2ーメトキシアニリン、4ーメトキシアニリン、0ーフェニレンジアミン、mーフェニレンジアミン、2ーアミノビフェニル、N,Nージフェニルーpーフェニレンジアミン等が挙げられる。

【0017】上記アニリン誘導体モノマー濃度は、水又はジメチルホルムアミド等に対して0.1~1モル/リットルが好ましい。また、上記酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機プロトン酸;p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、酸濃度は0.1~1Nが好ましい。

【0018】上記酸化剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、過マンガン酸塩、二酸化鉛、重クロム酸塩、二酸化マンガン、塩化鉄等が挙げられる。これらの酸化剤の濃度は、水又はジメチルホルムアミド等に対して0.1~1モル/リットルが好ましい。

【0019】上記導電性塗料組成物において、導電性ポリアニリン(c)の添加量は、少なくなると得られた塗 40膜の導電性が不十分となり、多くなると耐擦傷性、耐薬品性及び耐溶剤性が低下するので、上記重合性化合物(a)100重量部に対して、0.1~30重量部に限定される。

【0020】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル系樹脂(d)は、導電性ポリアニリン(c)を重合性化合物(a)に分散させるための分散剤として用いられるものであり、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系樹脂(d)としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの単独重合体又は共重合体が挙げられる。

【0021】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メ

タ) アクリル酸エチル、 (メタ) アクリル酸プロピル、 (メタ) アクリル酸プチル、 (メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【0022】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの単独重合体又は共重合体は、公知の重合法、例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法など

7 【0023】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル 系樹脂(d)の分子量は、小さくなっても大きくなって も分散剤としての機能が低下するので、10万~100 万が好ましく、より好ましくは30万~80万である。

によって製造することができる。

【0024】上記導電性塗料組成物中、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系樹脂(d)の添加量は、少なくなると分散効果が発現せず、多くなると被膜の耐擦傷性が悪くなるので、重合性化合物(a)100重量部に対して、1~100重量部に限定され、好ましくは2~50重量部である。

20 【0025】上記導電性塗料組成物には、必要に応じて、有機溶剤、光増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤等が添加されてもよい。

【0026】上記有機溶剤としては、沸点が低いものもしくは揮発性の強いものは塗工中に蒸発により塗料粘度が変化するという問題があり、高沸点のものは乾燥工程に時間を要するので、沸点70~160℃程度のものが好ましく、例えば、シクロヘキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)、30ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸プチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、アニソール等が挙げられる。

【0027】上記光増感剤としては、アントラセン、シアノアントラセン、ペリレン等の多核芳香族化合物;フルオレノン、アントラキノン、チオキサントン等の芳香族ケトン等が挙げられ、上記紫外線吸収剤としては、サリチル酸系、ペンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の化合物が挙げられる。

[0028] 上記酸化防止剤としては、フェノール系、リン酸系、イオウ系等の化合物が挙げられ、上記熱重合禁止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール等の化合物が挙げられる。

[0029] 本発明の導電性塗料組成物を調製する方法 としては、導電性ポリアニリン(c)及び(メタ)アク リル酸アルキルエステル系樹脂(d)に、必要に応じ て、有機溶剤を加えて混合した後、さらに重合性化合物 (a)及び化合物(b)等を加えて混合する方法が挙げ られる。

【0030】上記導電性塗料組成物の混合工程で用いら 50 れる機器としては、微粉末を塗料中に十分分散させるた

めに塗料の分散や配合に通常用いられている機器、例え ば、サンドミル、ポールミル、アトライター、高速回転 **攪拌装置、三本ロール等が使用される。また、上記混合** 後の導電性ポリアニリン(c)の平均粒径は0.4 μm 以下が好ましい。

【0031】上記導電性塗料組成物を、フィルム、プレ ート、成形体等の基材に塗布し、紫外線等の活性光線を 照射して塗膜を硬化させることにより、導電性塗料組成 物を用いた物品が得られる。

脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポ リエチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテルケト ン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルサルフ ォン、ポリサルフォン、ポリイミド、ポリエーテルイミ ド、フッ素樹脂等のフィルム、プレート、成形体等が挙 げられる。さらに、金属、セラミック、ガラス、紙、繊 維等、目的に応じて、適当に選択することができる。

【0033】上記導電性塗料組成物を、上記基材上に塗 布する方法としては、例えば、スプレー法、スピンコー ト法、スクリーン印刷法、パーコート法、ドクタープレ 20 ード法、ロールコート法、ディッピング法等一般的な塗 工方法が用いられる。

【0034】上記導電性塗料組成物の塗膜の厚さ(硬化 後)は、薄くなると導電性が不十分となり、厚くなると 透明性が低下するので、 $0.5\sim5\mu m$ が好ましい。

【0035】上記導電性塗料組成物を硬化させるための 活性光源としては、例えば、高圧水銀ランプ、ハロゲン*

(アニリン系重合体分散液の調製)

・上記合成アニリン系重合体

・ポリメタクリレート

根上工業社製「ハイパールHPA」 (Mw:50万) ・キシレン

上記各成分をアトライターで8時間分散し、アニリン系

重合体分散液を得た。この分散液のポリアニリン粒子の 粒径を電子顕微鏡で観察したところ0.01 um以下で※

[導電性塗料組成物の調製]

・アニリン系重合体分散液

・上記式(1)で表されるエポキシ化合物 ダイセル化学社製「セロキサイド2021」

・下記式(9)で表される鉄・アレーン錯体化合物 チパガイギー社製「イルガキュアー261」

・キシレン

料組成物を得た。

上記各成分をアトライターで20分間撹拌して導電性塗 [0041] 【化5】

*ランプ、キセノンランプ、窒素レーザー、He-Cdレ ーザー、Aェレーザー等が用いられる。

【0036】上記活性光線の照射量は、少なくなると塗 膜の硬化が不十分となって、耐擦傷性、硬度等の塗膜強 度が低下し、多くなると強膜の着色が強くなって透明性 が低下するので、365nmでの積算露光量として50 ~5000mJ/cm² が好ましい。

【0037】また、導電性塗料組成物の硬化を促進する ために、活性光線を照射しながら、又は活性光線の照射 【0032】上記基材としては、例えば、塩化ビニル樹 10 後に強膜を加熱することも可能である。重合性化合物 (a) の反応性が低い時や周辺雰囲気の湿度が高い時に は、加熱による硬化促進が特に有効である。

> [アニリン系重合体の合成] p-トルエンスルホン酸1 60g(0.8M)を脱イオン化水1000m1に溶解 させ、同スルホン酸水溶液を調製した。これを500m 1ずつに分け、一方にはアニリン36.5m1(0.4) M) を加え、もう一方にはペルオキソニ硫酸アンモニウ ム91gを溶解させた。冷却管、撹拌機および滴下ロー トを備えたセパラブルフラスコ反応容器に、前記アニリ ン含有スルホン酸水溶液を仕込み、水浴で昇温を抑えな がら、ペルオキソニ硫酸アンモニウム含有スルホン酸水 溶液500m1を30分かけて滴下し、3時間撹拌を続 けた。沈澱物を濾取し十分メタノールで洗浄して緑色の アニリン重合体粉末を得た(平均粒径:0.3μm)。 [0039]

> > 20重量部

40 重量部

140重量部

【0040】 (実施例1)

100重量部 100重量部 1 重量部

150重量部

- CH (CH₃) ₂

--377--

【実施例】

※あった。

(6)

【0042】 (塗膜の作製) 上記導電性塗料組成物をポ リエチレンテレフタレートフィルム(帝人社製「テトロ ンフィルムΗΡ7」、厚さ25μm) 表面上にバーコー トを用いて塗布、乾燥した後、高圧水銀ランプを100 0mJ/cm²の光量となるように照射して硬化させ、 厚さ2μmの硬化塗膜を形成した。

【0043】 (実施例2) ポリエチレンテレフタレート フィルムに代えて、3mm厚のアクリル樹脂プレート (三菱樹脂社製「アクリライトEX」) を用いたこと以 外は、実施例1と同様にして、2 μm厚の導電性塗料組*10

*成物の硬化塗膜を形成した。

【0044】(実施例3)基材として、ポリカーボネー ト製のシャーレ状容器(深さ2cm、直径102cm) を使用して、実施例1の導電性塗料組成物をスプレー法 によって塗布、乾燥した後、容器の角度を変えながら高 圧水銀ランプを3000mJ/cm²の光量となるよう に照射して硬化させ、厚さ2μmの硬化塗膜を形成し た。

[0045] (実施例4)

[導電性塗料組成物の調製]

・アニリン系重合体分散液) 90重量部

・下記式 (10) で表されるエポキシ化合物

100重量部

ダイセル化学社製「セロキサイド2021」

・上記式(9)で表される鉄・アレーン錯体化合物

1重量部

チバガイギー社製「イルガキュアー261」

150重量部

・キシレン

上記各成分をアトライターで20分間撹拌して導電性塗 **%**[0046] × 【化6】

料組成物を得た。

【0047】〔塗膜の作製〕上記導電性塗料組成物を3 mm厚のアクリル樹脂プレート(三菱樹脂社製「アクリ ライトEX」)表面上にパーコートを用いて塗布、乾燥 した後、高圧水銀ランプを1000mJ/cm²の光量★ ★となるように照射して硬化させ、厚さ2μmの硬化塗膜 を形成した。

【0048】 (比較例1)

[導電性塗料組成物の調製]

・アニリン系重合体分散液

90重量部

・アクリル系重合性化合物

100重量部

東亜化学社製「アロニックスM-305」

(ペンタエリスリトールトリアクリレート) ・光重合開始剤

1 重量部

チバガイギー社製「イルガキュアー651」

・キシレン

150重量部

上記各成分をアトライターで20分間撹拌して光硬化型 導電性塗料を得た。

【0049】 (塗膜の作製) 上記導電性塗料組成物を3 mm厚のアクリル樹脂プレート(三菱樹脂社製「アクリ ライトEX」)表面上にバーコートを用いて塗布、乾燥 40 ASTM D257に準拠して表面固有抵抗を測定し した後、高圧水銀ランプを1000mJ/cm²の光量 となるように照射したが硬化しなかった。

【0050】 (比較例2) 比較例1で調製した導電性塗 料組成物を、3mm厚のアクリル樹脂プレート(三菱樹 脂社製「アクリライトEX」)表面上にパーコートを用 いて塗布、乾燥した後、塗膜表面にポリエチレンテレフ タレートフィルムをローラーで密着させ、酸素を遮断し ながら高圧水銀ランプを1000mJ/cm2の光量と なるように照射して硬化させ、厚さ2μmの硬化塗膜を 形成した。

【0051】上記実施例及び比較例で基材上に導電性の 硬化被膜が形成された物品につき、下記の性能評価を行 い、その結果を表1及び表2に示した。

(1) 表面固有抵抗

(2) 全光線透過率

ASTM D1003に準拠して全光線透過率を測定し

(3) 硬化状態

硬化被膜を目視により観察し、硬化状態を評価した。 [0052]

【表1】

50

11

		表面抵抗 (Ω·cm)	全光線透過率 (%)	硬化状態	
	1	8×10 ⁶	8 8	完全に硬化	
実	2	7×10°	8 3	完全に硬化	
施	3	2×10°	70	完全に硬化	
(9)	4	5×10°	7 8	完全に硬化	
比	1	> 1 0 °	75	硬化せず	
比較例	2	5×10*	8 2	酸素遮断によ り硬化	

【0053】(発明の効果)本発明の導電性塗料組成物は、上述の構成であり、硬化の際の重合反応がカチオン機構で進行するため、従来の光重合性塗料のように酸素による重合阻害を受けることがなく、特別な酸素遮断の手段を必要とせず、通常の大気雰囲気下で導電性及び透明性に優れた硬化被膜を形成する。また、上記導電性塗料組成物は、導電性を付与する材料として、導電性ポリアニリンを用いているので、金属成分による環境汚染を防止することができる。

10

フロントページの続き

 (51) Int. Cl. 6
 識別記号
 庁内整理番号
 F I
 技術表示箇所

 C 0 9 D 165/00
 PKT
 C 0 9 D 165/00
 PKT

 179/00
 PLT
 179/00
 PLT

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ other:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.